

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-268226

(43)Date of publication of application : 18.09.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
C08G 77/24
C08K 5/00
C08L 83/08
G03F 7/40
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-070208

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 13.03.2001

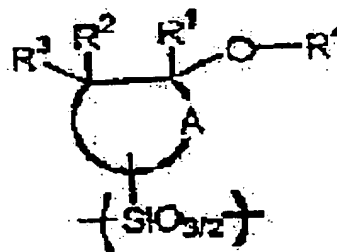
(72)Inventor : HATAKEYAMA JUN
TAKAHASHI TOSHIKI
WATANABE ATSUSHI
ISHIHARA TOSHINOBU
SASAKO MASARU
ENDO MASATAKA
KISHIMURA SHINJI
OTANI MITSUTAKA
MIYAZAWA SATORU
TSUTSUMI KENTARO
MAEDA KAZUHIKO

(54) HIGH MOLECULAR COMPOUND, RESIST MATERIAL AND PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resist material having small absorption at the wavelength of F2 excimer laser light for exposure and capable of easily forming a fine pattern perpendicular to a substrate.

SOLUTION: The high molecular compound has repeating units of formula (1) (where A is a divalent organic group and forms a 4-20C cyclic hydrocarbon group together with C atoms which bond at both ends of A, the cyclic hydrocarbon group may be a bridged cyclic group and may contain a heteroatom; R1-R3 are each H, F, a 1-4C alkyl or a 1-4C fluorinated alkyl, at least one of R1-R3 contains F; and R4 is an acid labile group). The resist material is sensitive to high energy beams and is excellent in sensitivity and resolution at ≤ 200 nm, particularly ≤ 170 nm wavelength and in plasma etching resistance.



(1)

LEGAL STATUS

Searching PAJ

[Date of request for examination] 29.01.2004
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-268226

(P2002-268226A)

(43) 公開日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	C 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 G 7/24		C 0 8 G 7/24	2 H 0 9 6
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 0 2
C 0 8 L 83/08		C 0 8 L 83/08	4 J 0 3 5
G 0 3 F 7/40	5 2 1	C 0 3 F 7/40	5 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-70208 (P2001-70208)

(22) 出願日 平成13年3月13日 (2001.3.13)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(71) 出願人 000003821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字宇部5253番地

(74) 代理人 100079304

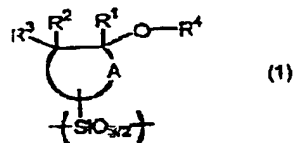
弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】 下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物。



(式中、Aは2価の有機基であり、このAの両端でそれぞれ結合する炭素原子と共に、有橋環式であってもよく、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数4～20の環状の炭化水素基を形成する。R¹、R²、R³は水素原子、フッ素原子、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数1～4のフッ素化されたアルキル基を示し、R¹、R²、R³の内の少なくとも一つはフッ素原子を含む。R⁴は酸不安定基である。)

【効果】 本レジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200nm以下、特に170nm以下の波長における感度、解像性、及びプラズマエッチング耐性に優れている。従って、これらの特性より、特にF₂エキシマ

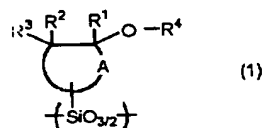
レーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成できる。

(2) 002-268226 (P2002-268226A)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物。

【化1】



(式中、Aは2価の有機基であり、このAの両端でそれぞれ結合する炭素原子と共に、有橋環式であってもよく、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数4～20の環状の炭化水素基を形成する。R¹、R²、R³は水素原子、フッ素原子、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数1～4のフッ素化されたアルキル基を示し、R¹、R²、R³の内の少なくとも一つはフッ素原子を含む。R⁴は酸不安定基である。)

【請求項2】 請求項1記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【請求項3】 (A) 請求項1記載の高分子化合物、

(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅レジスト材料。

【請求項4】 更に、(D) 塩基性化合物を含有する請求項3記載のレジスト材料。

【請求項5】 更に、(E) 溶解阻止剤を含有する請求項3又は4記載のレジスト材料。

【請求項6】 (1) 請求項2乃至5のいずれか1項記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長300nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項7】 請求項6において、パターン形成後、酸素プラズマエッチングを含むエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

【請求項8】 請求項6において、パターン形成後、塩素あるいは臭素を含むハロゲンガスによるエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、微細加工技術に適したレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な高分子化合物並びにこれを含むレジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が急速に進んでいる。微細化が急速に進歩した背景には、投影レンズの高NA化、レジストの性能向上、短波

長化が挙げられる。

【0003】 特にi線(365nm)からKrF(248nm)への短波長化は大きな変革をもたらし、0.18μmルールのデバイスの量産も可能となってきている。レジストの高解像度化、高感度化に対して、酸を触媒とした化学増幅ボジ型レジスト材料(特公平2-27660号公報、特開昭63-27829号公報等に記載)は、優れた特徴を有するもので、遠紫外線リソグラフィに特に主流なレジスト材料となった。

【0004】 KrFエキシマレーザー用レジスト材料は、一般的に0.3ミクロンプロセスに使われ始め、0.25ミクロンルールを経て、現在0.18ミクロンルールの量産化への適用、更に0.15ミクロンルールの試作も始まり0.13ミクロンルールの検討が行われており、微細化の勢いはますます加速されている。KrFからArF(193nm)への波長の短波長化は、デザインルールの微細化を0.13μm以下にすることが期待されるが、従来用いられてきたノボラックやポリビニルフェノール系の樹脂が193nm付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができない。透明性と、必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリルやシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討された(特開平9-73173号公報、特開平10-10739号公報、特開平9-230595号公報、WO97/33198)。更に0.10μm以下の微細化が期待できるF₂(157nm)に関しては、透明性の確保がますます困難になり、アクリルでは全く光を透過せず、シクロオレフィン系においてもカルボニル結合を持つものは強い吸収を持つことがわかった。ベンゼン環を持つポリマーは、波長160nm付近の透過率が若干向上するが、実用的な値にはほど遠く、単層レジストにおいて、ベンゼン環に代表される炭素炭素2重結合とカルボニル基に代表される炭素酸素2重結合を低減することが透過率確保のための必要条件であることが判明した(International Workshop 157nm Lithography MIT-LL Boston, MA May 5, 1999)。透過率を向上するためにはフッ素の導入が効果的であることが示され(J. Vac. Sci. Technol. B 17(6), Nov/Dec 1999)、レジスト用に多くのフッ素含有ポリマーが提案された(J. Photopolym Sci. and Technol. Vol. 13 No. 4(2000) p657-664 and Vol. 13 No. 4(2000) p451-458)が、KrF露光におけるポリヒドロキシシレン及びその誘導体、ArF露光におけるポリ(メタ)アクリル誘導体あるいはポリシクロオレフィン誘導体の透過率には及ばない。

【0005】 一方、従来段差基板上に高アスペクト比の

(3) 002-268226 (P2002-268226A)

パターンを形成するには2層レジスト法が優れていることが知られており、更に、2層レジスト膜を一般的なアルカリ現像液で現像するためには、ヒドロキシ基やカルボキシル基等の親水基を有する高分子シリコン化合物が必要である。

【0006】シリコン系化学増幅ボジ型レジスト材料として、安定なアルカリ可溶性シリコンポリマーであるポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンフェノール性水酸基の一部を t-Boc 基で保護したものをベース樹脂として使用し、これと酸発生剤とを組み合わせた KrF 用シリコン系化学増幅ボジ型レジスト材料が提案された(特開平7-118651号公報、*SPIE vol. 1925* (1993) p377等)。 ArF 用としては、シクロヘキシルカルボン酸を酸不安定基で置換したタイプのシルセスキオキサンをベースにしたボジ型レジストが提案されている(特開平10-324748号公報、特開平11-302382号公報、*SPIE vol. 3333-07* (1998) p62)。また、珪素含有アクリルモノマーを用いたシリコン含有ポリマーも提案されている(特開平9-110938号公報、*J. Photopolymer Sci. and Technol. Vol. 9 No. 3* (1996) p435-446)。

【0007】アクリルペンダント型の珪素含有ポリマーの欠点として、酸素プラズマにおけるドライエッチング耐性がシルセスキオキサン系ポリマーに比べて弱いということが挙げられる。これは珪素含有率が低いことと、ポリマー主骨格の違いが理由として上げられる。また、シロキサンペンダント型は、現像液をはじき易く、現像液の濡れ性が悪いという欠点もある。そこで、トリシランあるいはテトラシランペンダント型で、珪素含有率を高め、更に珪素含有基に酸脱離性を持たせた繰り返し単位を含むポリマーの提案がなされている(*SPIE vol. 3678* p214, p241, p562)。しかしながら、200nm以下の波長においては、ジシラン以上のシラン化合物は、強い吸収があるため、導入率を多くすると透過率が低下するといった欠点がある。また、酸不安定基珪素を含有させるといった試みも上記以外にもなされているが(*SPIE vol. 3678* p420)、酸脱離性能が低い、環境安定性が低く、 T-トップ アプロファイルになり易いなどの欠点があった。

【0008】それに対して、本出願人は環状炭化水素基に珪素を導入した酸不安定基を提案した(特願平11-342380号)。このものは、酸脱離性に優れ、 T-トップ アプロファイルの発生などを防止できるという長所をもっている。更に一つの環状炭化水素基内に珪素を2個以上導入してドライエッチング耐性を高めることが可能である。また、珪素原子間に炭素原子を存在させ、ジシラン結合を発生させずに、 ArF での透過率を低下さ

せる心配がないという特徴も併せ持つ。

【0009】しかしながら、シリコン含有ポリマーは薄膜化できる分だけ単層レジストに比べて透過率の面では確かに有利であるが、それでも波長157nm露光における解像力を上げるためには根本的に透過率を上げる必要があった。

【0010】本発明は上記要望に応えるためになされたもので、300nm以下、特に ArF (193nm)、 F_2 (157nm)、 Kr_2 (146nm)、 KrAr (134nm)、 Ar_2 (126nm)などの真空紫外光における透過率とドライエッチング耐性に優れたレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な新規高分子化合物並びにこれを含むレジスト材料及びこのレジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

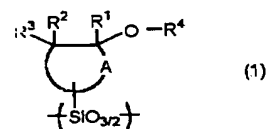
【0011】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、酸不安定基で置換されたフッ素原子を有するシクロオレフィンアルコールがペンダントされたシルセスキオキサンをベース樹脂として用いることによって、透明性とドライエッチング耐性の両方を確保したレジスト材料が得られることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0012】即ち、本発明は、下記高分子化合物、化学増幅レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

請求項1：下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物。

【化2】



(式中、Aは2価の有機基であり、このAの両端でそれぞれ結合する炭素原子と共に、有橋環式であってもよく、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数4~20の環状の炭化水素基を形成する。 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素原子、フッ素原子、炭素数1~4のアルキル基、又は炭素数1~4のフッ素化されたアルキル基を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 の内の少なくとも一つはフッ素原子を含む。 R^4 は酸不安定基である。)

請求項2：請求項1記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

請求項3：

(A) 請求項1記載の高分子化合物、(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅レジスト材料。

請求項4：更に、(D) 塩基性化合物を含有する請求項3記載のレジスト材料。

請求項5：更に、(E) 溶解阻止剤を含有する請求項3

(4) 002-268226 (P2002-268226A)

又は4記載のレジスト材料。

請求項6：

(1) 請求項2乃至5のいずれか1項記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2) 次いで加熱処理後、フォトリソマスクを介して波長300nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

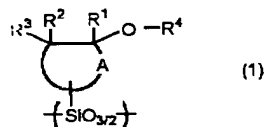
請求項7：請求項6において、パターン形成後、酸素プラズマエッチングを含むエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

請求項8：請求項6において、パターン形成後、塩素あるいは臭素を含むハロゲンガスによるエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

【0013】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明の高分子化合物は、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するものである。

【0014】

【化3】

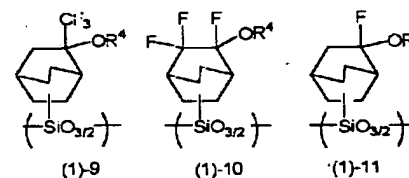
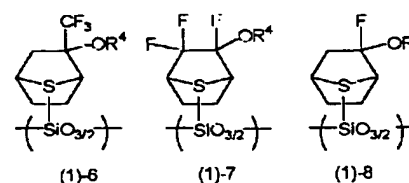
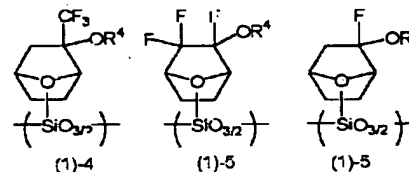
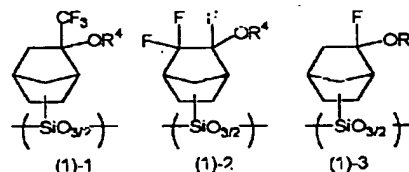


(式中、Aは2価の有機基であり、このAの両端でそれぞれ結合する炭素原子と共に、有橋環式であってもよく、酸素、硫黄などのヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数4～20、好ましくは4～16の環状の炭化水素基を形成する。R¹、R²、R³は水素原子、フッ素原子、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数1～4のフッ素化されたアルキル基を示し、R¹、R²、R³の内の少なくとも一つはフッ素原子を含む。R⁴は酸不安定基である。)

【0015】ここで、一般式(1)における繰り返し単位として、具体的には下記式(1)-1～(1)-20に示すものを挙げることができる。

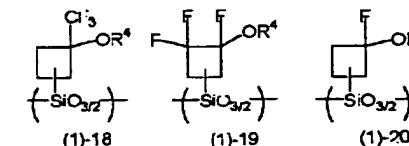
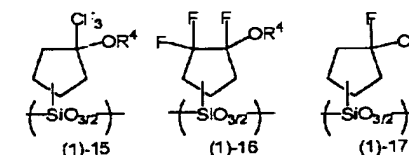
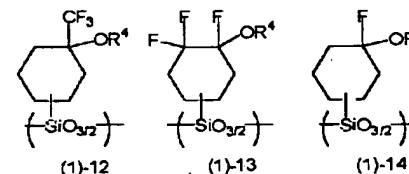
【0016】

【化4】



【0017】

【化5】

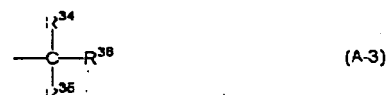
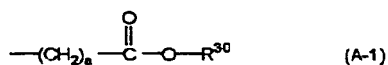


【0018】また、R⁴の酸不安定基としては種々選定されるが、特に下記式(A-1)、(A-2)で示される基、下記式(A-3)で示される炭素数4～40の三級アルキル基、炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基等であることが好ましい。

(5) 002-268226 (P2002-268226A)

【0019】

【化6】



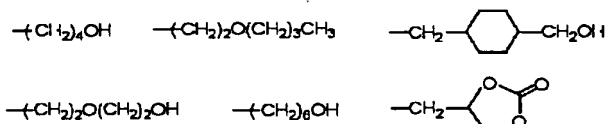
【0020】式(A-1)において、 R^{30} は炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は上記一般式(A-3)で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が

挙げられ、トリアルキルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルtert-ブチルシリル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサラン-5-イル基、5-メチル-2-オキソオキサラン-5-イル基等が挙げられる。 a は0～6の整数である。

【0021】式(A-2)において、 R^{31} 、 R^{32} は水素原子又は炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基等を例示できる。 R^{33} は炭素数1～18、好ましくは1～10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【0022】

【化7】



【0023】 R^{31} と R^{32} 、 R^{31} と R^{33} 、 R^{32} と R^{33} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} はそれぞれ炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0024】上記式(A-1)の酸不安定基としては、具体的にはtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エ

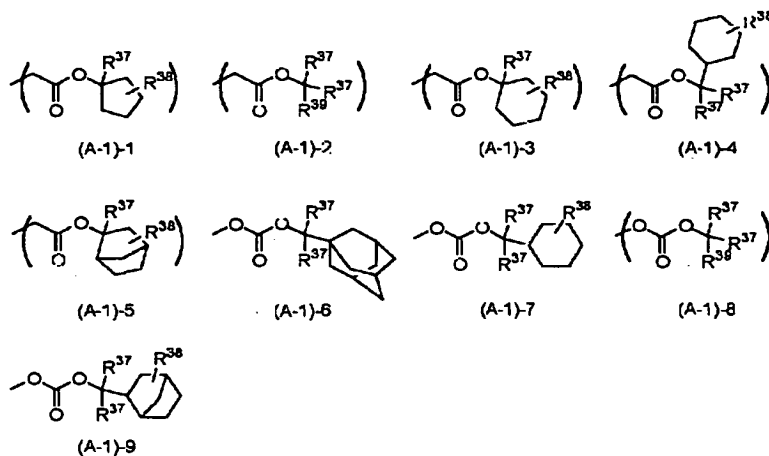
チルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

【0025】更に、下記式(A-1)-1～(A-1)-9で示される置換基を挙げることもできる。

【0026】

【化8】

(6) 002-268226 (P2002-268226A)



【0027】ここで、 R^{37} は互いに同一又は異種の炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基、 R^{38} は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。

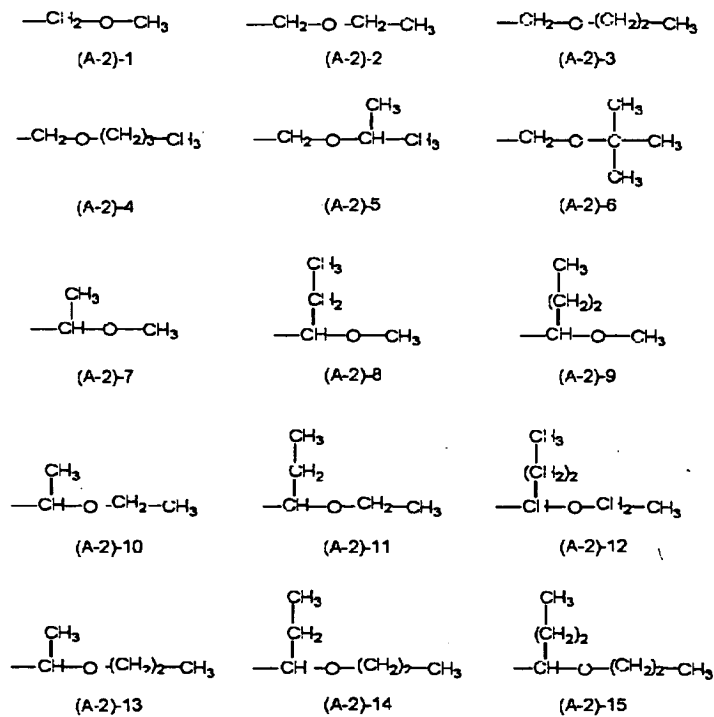
【0028】また、 R^{39} は互いに同一又は異種の炭素数2～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル

基、又は炭素数6～20のアリール基である。

【0029】上記式(A-2)で示される酸不安定基のうち、直鎖状又は分岐状のものとしては、下記式(A-2)-1～(A-2)-23のものを例示することができる。

【0030】

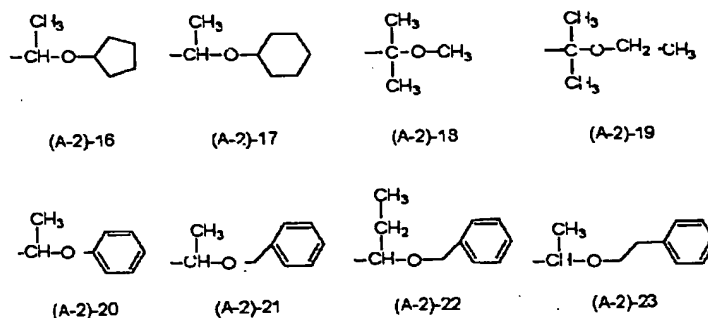
【化9】



【0031】

【化10】

(7) 002-268226 (P2002-268226A)

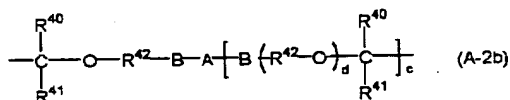
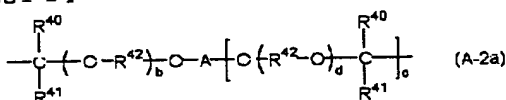


【0032】上記式(A-2)で示される酸不安定基のうち、環状のものとしては、テトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が挙げられる。

【0033】また、一般式(A-2a)あるいは(A-2b)で表される酸不安定基によってベース樹脂が分子間あるいは分子内架橋されていてもよい。

【0034】

【化11】



【0035】式中、R⁴⁰、R⁴¹は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R⁴⁰とR⁴¹は結合して環を形成してもよく、環を形成する場合にはR⁴⁰、R⁴¹は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R⁴²は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン

基、b、dは0又は1～10、好ましくは0又は1～5の整数、cは1～7の整数である。Aは、(c+1)価の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在してもよく、又はその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは-CO-O-、-NHCO-O-又は-NHC(=O)NH-を示す。

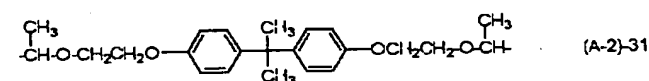
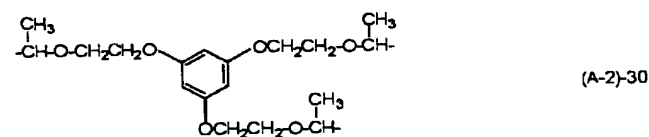
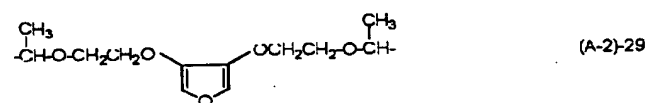
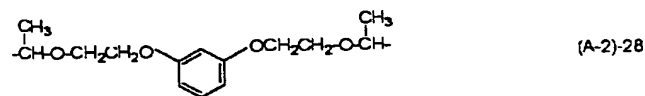
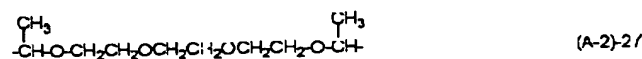
【0036】この場合、好ましくは、Aは2～4価の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6～30のアリーレン基であり、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。また、cは好ましくは1～3の整数である。

【0037】一般式(A-2a)、(A-2b)で示される架橋型アセタール基は、具体的には下記式(A-2)-24～(A-2)-31のものが挙げられる。

【0038】

【化12】

(8) 002-268226 (P2002-268226A)



【0039】次に、式(A-3)においてR³⁴、R³⁵、R³⁶は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の1価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、R³⁴とR³⁵、R³⁴とR³⁶、R³⁵とR³⁶とは互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に、炭素数3~20の環を形成してもよい。

【0040】式(A-3)に示される三級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、

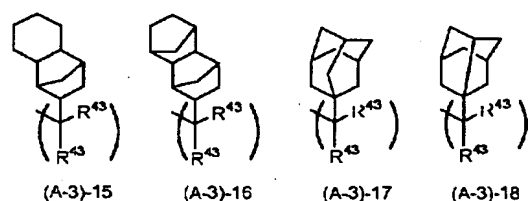
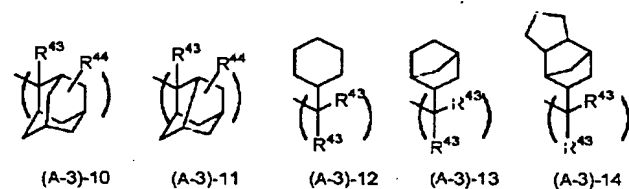
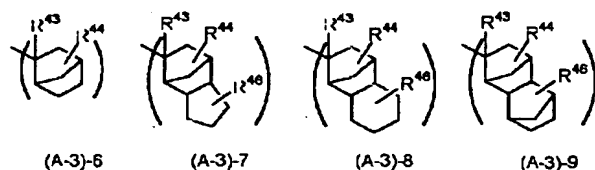
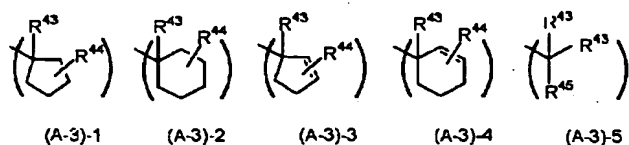
1-エチルノルボニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、tert-アミル基等を挙げることができる。

【0041】また、三級アルキル基としては、下記に示す式(A-3)-1~(A-3)-18を具体的に挙げることができる。

【0042】

【化13】

(9) 002-268226 (P2002-268226A)

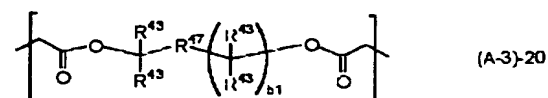
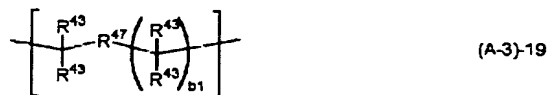


【0043】式(A-3)-1~(A-3)-18中、 R^{43} は同一又は異種の炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数6~20のフェニル基等のアリール基を示す。 R^{44} 、 R^{46} は水素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{45} は炭素数6~20のフェニル基等のアリール基を示す。

【0044】更に下記式(A-3)-19、(A-3)-20に示すように、2個以上のアルキレン基、アリーレン基である R^{47} を含んで、ポリマーの分子内あるいは分子間が架橋されていてもよい。式(A-3)-19、(A-3)-20中、 R^{43} は前述と同様、 R^{47} は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、又はフェニレン基等のアリーレン基を示し、酸素原子や硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含んでいてもよい。 b_1 は1~3の整数である。

【0045】

【化14】



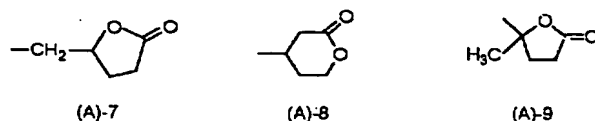
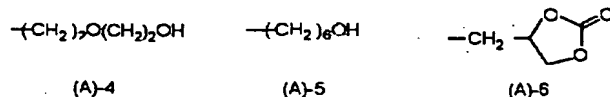
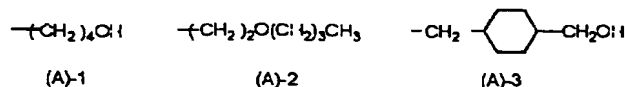
【0046】更に、式(A-3)中の R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} は酸素、窒素、硫黄などのヘテロ原子を有していてもよく、具体的には下記式(A)-1~(A)-7に示すものを挙げるができる。

【0047】式(A-1)、(A-2)、(A-3)中の R^{30} 、 R^{33} 、 R^{36} は、フェニル基、p-メチルフェニル基、p-エチルフェニル基、p-メトキシフェニル基等のアルコキシ置換フェニル基等の非置換又は置換アリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等や、これらの基に酸素原子を有する、あるいは炭素原子に結合する水素原子が水酸基に置換されたり、2個の水素原子が酸素原子で置換されてカルボニル基を形成する下記式(A)-1~(A)-7で示されるようなアルキル基、あるいは式(A)-8、(A)-9で示されるオキソアルキル基を挙げるができる。

【0048】

【化15】

(10) 02-268226 (P2002-268226A)

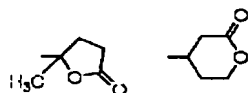


【0049】また、酸不安定基として用いられる各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基等が挙げられる。

【0050】炭素数4～20のオキソアルキル基としては、3-オキソシクロヘキシル基、下記式で示される基が挙げられる。

【0051】

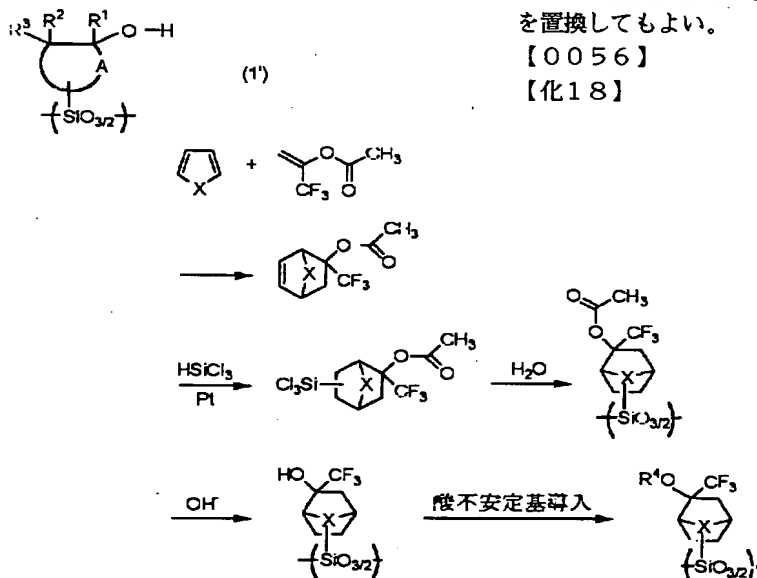
【化16】



【0052】本発明の高分子化合物は、上記式(1)の単位に加えて、下記一般式(1')で示される繰り返し単位を有することができる。

【0053】

【化17】



ここで、Xは単結合、あるいはメチレン基、エチレン基、酸素原子、硫黄原子である。

【0057】本発明の高分子化合物は、式(1)の単位に加え、アルカリ溶解性、透明性、密着性などの向上のために下記式(2)-1～(2)-24に示されるフッ

(式中、R¹、R²、R³は上記と同じ。)

【0054】本発明の高分子化合物において、上記酸不安定基による置換率は、アルカリ溶解性、現像液の濡れ性の観点から部分置換が好ましく、10～90モル%が好ましく用いられ、更に好ましくは20～70モル%である。

【0055】上記高分子化合物を製造する場合、一例として、一般的には下記合成方法によってトリクロロシランあるいはトリアルコキシシランモノマーを合成し、加水分解反応によって高分子化する方法を挙げることができる。重合時フッ素化ヒドロキシシチレンペンダントトリクロロシラン又はトリアルコキシシランのヒドロキシル基はアセチル基、あるいはアルコキシ基で保護しておき重合後に脱離する。その後酸不安定基でフッ素化ヒドロキシシチレンを保護する。酸不安定基は重合前のモノマーのヒドロキシ基を置換することによって導入してもよく、上記例のように重合後のポリマーのヒドロキシ基を置換してもよい。

【0056】

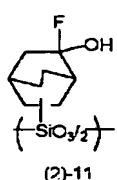
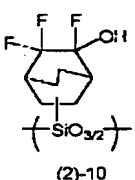
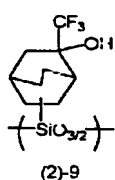
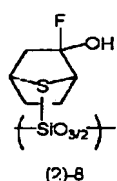
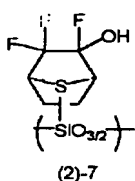
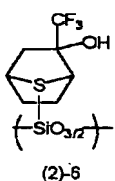
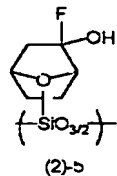
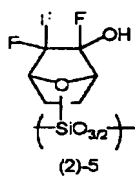
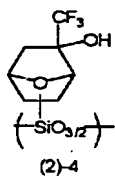
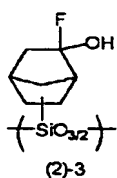
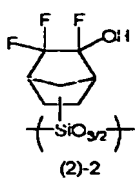
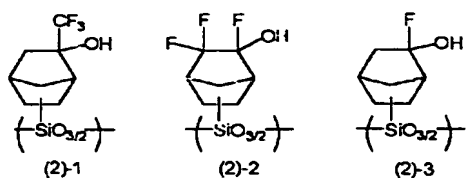
【化18】

素化アルコールを含む繰り返し単位を共重合させることもできる。

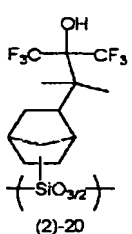
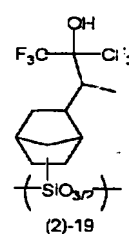
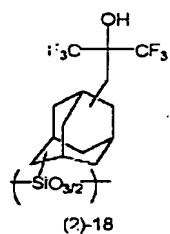
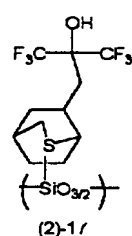
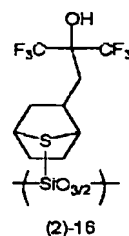
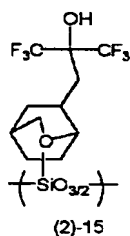
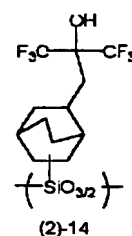
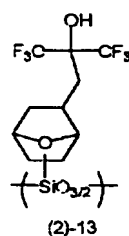
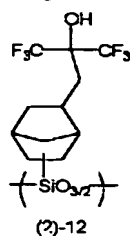
【0058】

【化19】

(1) 102-268226 (P2002-268226A)



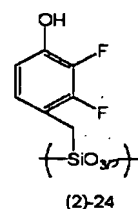
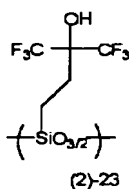
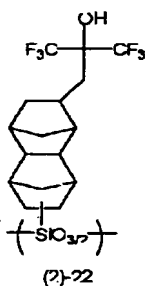
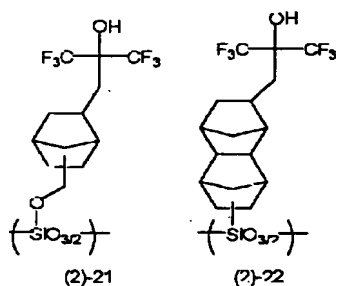
【化20】



【0060】

【化21】

【0059】



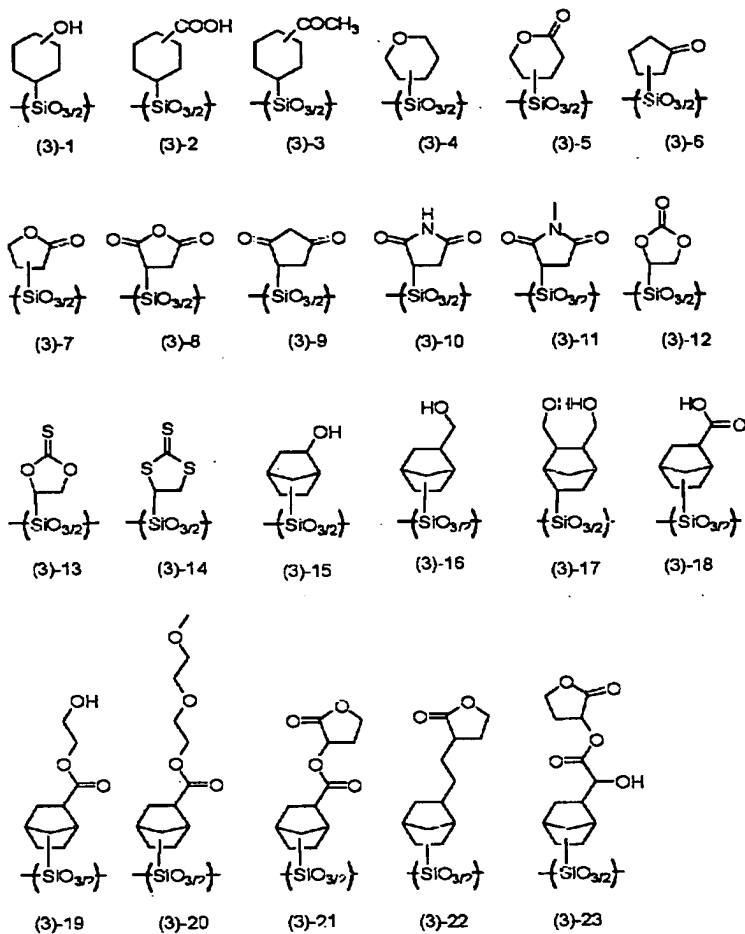
【0061】更に、密着性や、アルカリ溶解性を向上するために、下記式(3)-1～(3)-84に示される親水性基を含んだ繰り返し単位を導入することもでき

る。

【0062】

【化22】

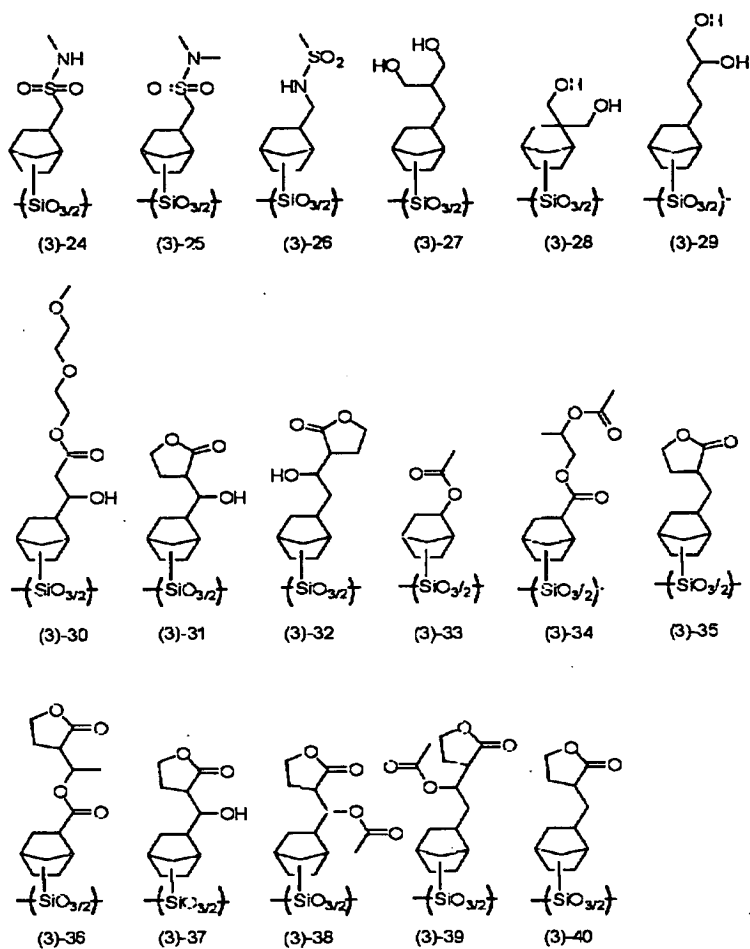
(化2) 102-268226 (P2002-268226A)



【0063】

【化23】

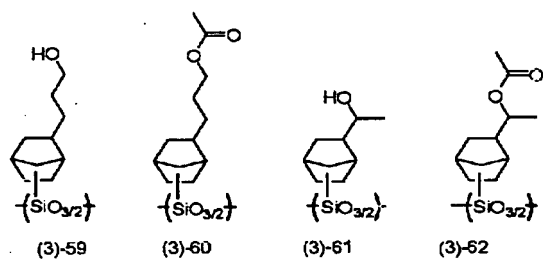
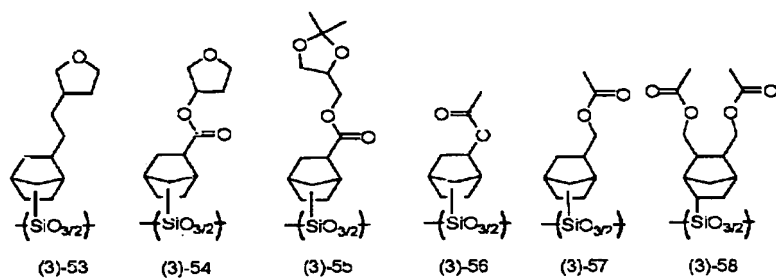
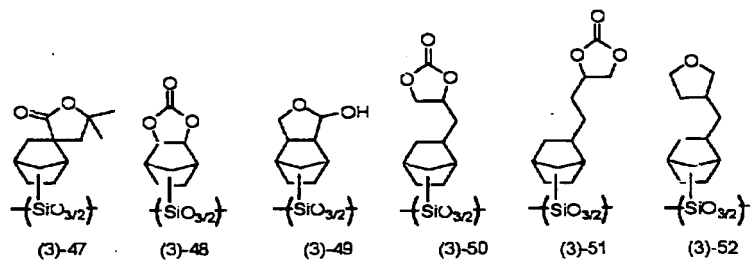
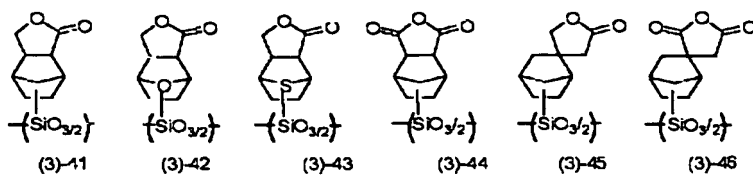
(表 3) 102-268226 (P2002-268226A)



【0064】

【化24】

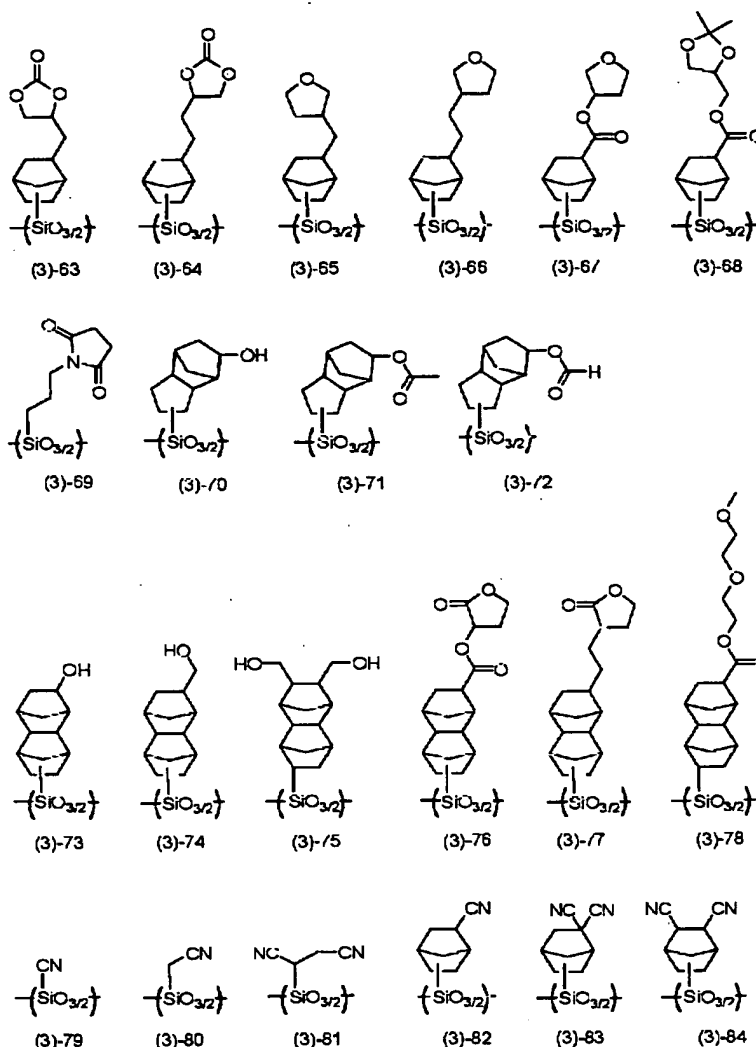
(4) 102-268226 (P2002-268226A)



【 0065 】

【 化 25 】

(図5) 102-268226 (P2002-268226A)

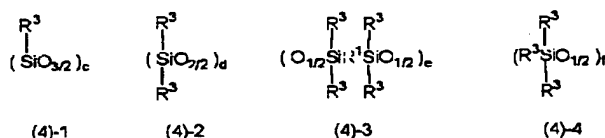


【0066】更に、透明性向上、あるいは分子量の最適化のために下記式(4)-1～(4)-4に示されるアルキル基あるいはフッ素化アルキルがペンダントされた

繰返し単位を含ませることもできる。

【0067】

【化26】



【0068】(式中、R³は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状の非置換又は置換の炭素数1～10のアルキル基であり、置換のアルキル基としては、フッ素化されたアルキル基が挙げられる。c～fは、0≤c<1、0≤d<1、0≤e<1、0≤f<1の範囲である。)

【0069】なお、本発明の高分子化合物の重量平均分子量は、1,000～100,000、好ましくは1,500～50,000である。

【0070】本発明の高分子化合物は、レジスト材料、特に化学増幅レジスト材料、とりわけ化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として好適に用いられる。この

場合、本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料は、(A)上記高分子化合物からなるベース樹脂、(B)酸発生剤、(C)有機溶剤を含み、更に好ましくは(D)溶解阻止剤、(E)塩基性化合物を含むものとしてできる。

【0071】ここで、本発明のレジスト材料で使用される酸発生剤としては、下記一般式(6)のオニウム塩、式(7)のジアゾメタン誘導体、式(8)のグリオキシム誘導体、β-ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミド-イルスルホネート誘導体等が挙げられる。

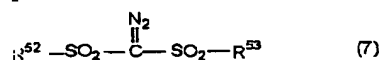
(46) 102-268226 (P2002-268226A)

【0072】 $(R^{51})_c M^+ K^-$ (6)
(但し、 R^{51} は同一でも異なってもよい炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～12のアリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表し、 M^+ はヨードニウム、スルホニウムを表し、 K^- は非求核性対向イオンを表し、 c は2又は3である。)

【0073】 R^{51} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキソシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。 K^- の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0074】

【化27】



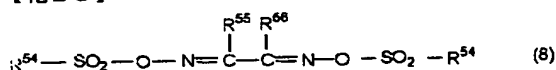
(但し、 R^{52} 、 R^{53} は同一でも異なってもよい炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表す。)

【0075】 R^{52} 、 R^{53} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチル

フェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0076】

【化28】



(但し、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表す。また、 R^{55} 、 R^{56} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{55} 、 R^{56} はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。)

【0077】 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{52} 、 R^{53} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{55} 、 R^{56} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0078】具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ビス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム

(図 7) 102-268226 (P2002-268226A)

ム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-*o*-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(p-トルエンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-*o*-(p-トルエンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-*o*-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-*o*-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-*o*-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(n-ブタンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-*o*-(n-ブタンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-*o*-(n-ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-*o*-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-*o*-(メタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(トリフルオロメタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(tert-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(パーフルオロオクタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(シクロヘキサンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(ベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(p-フルオロベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)- α -

-ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(キシレンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(カンファースルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等の β -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1,2,3-トリリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イル-トリフレート、フタルイミド-イル-トリシレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イル-トリフレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イル-トリシレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イル-n-ブチルスルホネート等のイミド-イル-スルホネート誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-*o*-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ナフトキノンジアドスルホン酸エステル誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせることで用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるが、両者を組み合わせることにより、プロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0079】酸発生剤の配合量は、全ベース樹脂100

(丸8) 02-268226 (P2002-268226A)

部(重量部、以下同じ)に対して0.2~50部、特に0.5~40部とすることが好ましく、0.2部に満たないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、50部を超えるとレジストの透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

【0080】本発明のレジスト材料で使用される有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解阻止剤等が溶解可能な有機溶媒であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、乳酸エチルの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0081】本発明のレジスト材料で使用される溶解阻止剤としては、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化する分子量3,000以下の化合物、特に2,500以下の低分子量フェノールあるいはカルボン酸誘導体の一部あるいは全部を酸に不安定な置換基で置換した化合物を挙げることができる。酸不安定基は(A-1)~(A-8)と同様なものを用いることができる。

【0082】分子量2,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体としては、4,4'-(1-メチルエチリデン)ビスフェノール、[1,1'-ビフェニル-4,4'-ジオール] 2,2'-メチレンビス[4-メチルフェノール]、4,4'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸、トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールフタレイン、チモールフタレイン、3,3'-ジフルオロ[(1,1'-ビフェニル) 4,4'-ジオール]、3,3',5,5'-テ

ラフルオロ[(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール]、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール、4,4'-メチレンビス[2-フルオロフェノール]、2,2'-メチレンビス[4-フルオロフェノール]、4,4'-イソプロピリデンビス[2-フルオロフェノール]、シクロヘキシリデンビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-[(4-フルオロフェニル)メチレン]ビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-メチレンビス[2,6-ジフルオロフェノール]、4,4'-(4-フルオロフェニル)メチレンビス[2,6-ジフルオロフェノール]、2,6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2,6-ビス[(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2,4-ビス[(3-ヒドロキシ-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-6-メチルフェノール等が挙げられ、酸に不安定な置換基としては、上記と同様のものが挙げられる。

【0083】好適に用いられる溶解阻止剤の例としては、3,3',5,5'-テトラフルオロ[(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル]、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール、4,4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル、ビス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、2,2-ビス(4'-(2'-'-テトラヒドロピラニルオキシ))プロパン、2,2-ビス(4'-(2'-'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-(1'-'-エトキシエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-(1'-'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)プロパン、4,4'-ビス(4'-(2'-'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4'-ビス(4'-(2'-'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4'-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4'-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)吉草酸tert-

(9) 102-268226 (P 2002-268226 A)

ブチル、4, 4-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) 吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル) 吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル) 吉草酸tert-ブチル、トリス(4-(2'-エトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(2'-エトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルフェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、1, 1, 2-トリス(4'-(2'-エトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-(2'-エトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-tert-ブトキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)エタン、2-トリフルオロメチルベンゼンカルボン酸 1, 1-エーテル、2-トリフルオロメチルシクロヘキサンカルボン酸-エーテル、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジカルボン酸-エーテル、コール酸-エーテル、デオキシコール酸-エーテル、アダマンタンカルボン酸-エーテル、アダマンタン酢酸-エーテル、[1, 1'-ビス(シクロヘキシル)-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸テトラ-エーテル]等が挙げられる。

【0084】本発明のレジスト材料中における溶解阻止剤の添加量としては、レジスト材料中のベース樹脂100部に対して20部以下、好ましくは15部以下である。20部より多いとモノマー成分が増えるためレジスト材料の耐熱性が低下する。

【0085】また、本発明のレジスト材料で使用する塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる(特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-2893

22号、同5-289340号公報等記載)。

【0086】このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられるが、特に脂肪族アミンが好適に用いられる。

【0087】具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジsec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N, N-ジメチルメチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリsec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0088】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体(例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニ

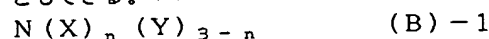
(20) 102-268226 (P2002-268226A)

トロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトリイジン等)、ジフェニル(p-トリル)アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体(例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等)、オキサゾール誘導体(例えばオキサゾール、イソオキサゾール等)、チアゾール誘導体(例えばチアゾール、イソチアゾール等)、イミダゾール誘導体(例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等)、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体(例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等)、ピロリジン誘導体(例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等)、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体(例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルベンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、アデリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0089】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体(例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン)等が例示され、スルホン基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トリルエンスル

ホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシクロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0090】更に、下記一般式(B)-1で示される塩基性化合物から選ばれる1種又は2種以上を添加することもできる。



式中、n=1, 2又は3である。側鎖Xは同一でも異なってもよく、下記一般式(X)-1~(X)-3で表すことができる。側鎖Yは同一又は異種の、水素原子、又は直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~20のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシル基を含んでもよい。また、X同士が結合して環を形成してもよい。

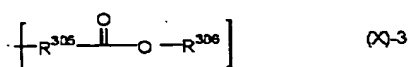
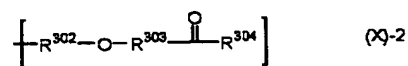
【0091】ここで、R³⁰⁰、R³⁰²、R³⁰⁵は炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、R³⁰¹、R³⁰⁴は水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでもよい。

【0092】R³⁰³は単結合、炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、R³⁰⁶は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでもよい。

(21) 102-268226 (P2002-268226A)

【0093】

【化29】



【0094】一般式(B)-1で表される化合物は具体的には下記に例示される。トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-(2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ)エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8. 8. 8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8. 5. 5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサ-7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4, 1-アザ-15-クラウン-5, 1-アザ-18-クラウン-6, トリス(2-フォルミルオキシエチル)アミン、トリス(2-ホルミルオキシエチル)アミン、トリス(2-アセトキシエチル)アミン、トリス(2-プロピオニルオキシエチル)アミン、トリス(2-ブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2-イソブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2-バレリルオキシエチル)アミン、トリス(2-ピバロイルオキシエチル)アミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(アセトキシアセトキシ)エチルアミン、トリス(2-メトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス(2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス[2-(2-オキソプロポキシ)エチル]アミン、トリス[2-(メトキシカルボニルメチル)オキシエチル]アミン、トリス[2-(tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス[2-(シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス(2-メトキシカルボニルエチル)アミン、トリス(2-エトキシカルボニルエチル)アミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(エトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(エトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-ヒドロキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-アセトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-[(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-[(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-[(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-[(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(4-ヒドロキシブトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)2-(4-ホルミルオキシブトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)2-(2-ホルミルオキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-メトキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-アセトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビス[2-(エトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-アセトキシエチル)ビス[2-(エトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-メトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-ブチルビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-ブチルビス[2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチル]アミン、N-メチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-エチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-メチルビス(2-ピバロイルオキシエチル)アミン、N-エチルビス[2-(メトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、N-エチルビス[2-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、トリス(エトキ

メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-ヒドロキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-アセトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-[(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-[(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-[(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-[(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(4-ヒドロキシブトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)2-(4-ホルミルオキシブトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)2-(2-ホルミルオキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-メトキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-アセトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビス[2-(エトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-アセトキシエチル)ビス[2-(エトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-メトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-ブチルビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-ブチルビス[2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチル]アミン、N-メチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-エチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-メチルビス(2-ピバロイルオキシエチル)アミン、N-エチルビス[2-(メトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、N-エチルビス[2-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、トリス(エトキ

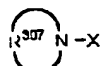
(22) 102-268226 (P2002-268226A)

シカルボニルメチル)アミン、N-ブチルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、N-ヘキシルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、 β -(ジエチルアミノ)- δ -バレロラクトンを例示できるが、これらに制限されない。

【0095】更に、下記一般式(B)-2に示される環状構造を持つ塩基性化合物の1種あるいは2種以上を添加することもできる。

【0096】

【化30】



(B)-2

(式中、Xは前述の通り、 R^{307} は炭素数2~20の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル基、エステル基、スルフィドを1個あるいは複数個含んでいてもよい。)

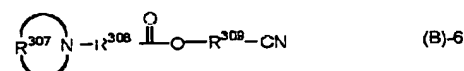
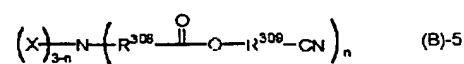
【0097】式(B)-2として具体的には、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピロリジン、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピペリジン、4-[2-(メトキシメトキシ)エチル]モルホリン、1-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピロリジン、1-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピペリジン、4-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]モルホリン、酢酸2-(1-ピロリジニル)エチル、酢酸2-ピペリジノエチル、酢酸2-モルホリノエチル、ギ酸2-(1-ピロリジニル)エチル、プロピオン酸2-ピペリジノエチル、アセトキシ酢酸2-モルホリノエチル、メトキシ酢酸2-(1-ピロリジニル)エチル、4-[2-(メトキシカルボニルオキシ)エチル]モルホリン、1-[2-(メトキシカルボニルオキシ)エチル]ピペリジン、4-[2-(2-メトキシエトキシカルボニルオキシ)エチル]モルホリン、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸メチル、3-ピペリジノプロピオン酸メチル、3-(チオモルホリノ)プロピオン酸メチル、2-メチル-3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸エチル、3-ピペリジノプロピオン酸メトキシカルボニルメチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-ヒドロキシエチル、3-モルホリノプロピオン酸2-アセトキシエチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、3-モルホリノプロピオン酸テトラヒドロフルフリル、3-ピペリジノプロピオン酸グリシジル、3-モルホリノプロピオン酸2-メトキシエチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-(2-メトキシエトキシ)エチル、3-モルホリノプロピオン酸ブチル、3-ピペリジノプロピオン酸シクロヘキシル、 α -(1-ピロリジニル)メチル- γ -ブチロラクトン、 β -ピペリジノ- γ -ブチロラクトン、 β -モルホリノ- δ -バレ

ロラクトン、1-ピロリジニル酢酸メチル、ピペリジノ酢酸メチル、モルホリノ酢酸メチル、チオモルホリノ酢酸メチル、1-ピロリジニル酢酸エチル、モルホリノ酢酸2-メトキシエチルで挙げることができる。

【0098】更に、一般式(B)-3~(B)-6で表されるシアノ基を含む塩基性化合物を添加することができる。

【0099】

【化31】



(式中、X、 R^{307} 、nは前述の通り、 R^{308} 、 R^{309} は同一又は異種の炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基である。)

【0100】シアノ基を含む塩基は、具体的には3-(ジエチルアミノ)プロピオニトリル、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-エチル-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)-N-(2-シ

(23) 102-268226 (P2002-268226A)

アノエチル) - 3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル) - N-(3-ホルミルオキシ-1-プロピル) - 3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル) - N-テトラヒドロフルフリル-3-アミノプロピオニトリル、N, N-ビス(2-シアノエチル) - 3-アミノプロピオニトリル、ジエチルアミノアセトニトリル、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル) アミノアセトニトリル、N, N-ビス(2-アセトキシエチル) アミノアセトニトリル、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル) アミノアセトニトリル、N, N-ビス(2-メトキシエチル) アミノアセトニトリル、N, N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル] アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-メトキシエチル) - 3-アミノプロピオン酸メチル、N-シアノメチル-N-(2-ヒドロキシエチル) - 3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル) - N-シアノメチル-3-アミノプロピオン酸メチル、N-シアノメチル-N-(2-ヒドロキシエチル) アミノアセトニトリル、N-(2-アセトキシエチル) - N-(シアノメチル) アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-ホルミルオキシエチル) アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-メトキシエチル) アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-[2-(メトキシメトキシ)エチル] アミノアセトニトリル、N-(シアノメチル) - N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル) アミノアセトニトリル、N-(3-アセトキシ-1-プロピル) - N-(シアノメチル) アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(3-ホルミルオキシ-1-プロピル) アミノアセトニトリル、N, N-ビス(シアノメチル) アミノアセトニトリル、1-ピロリジンプロピオニトリル、1-ピベリジンプロピオニトリル、4-モルホリンプロピオニトリル、1-ピロリジンアセトニトリル、1-ピベリジンアセトニトリル、4-モルホリンアセトニトリル、3-ジエチルアミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル) - 3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-アセトキシエチル) - 3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル) - 3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-メトキシエチル) - 3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル] - 3-アミノプロピオン酸シアノメチル、3-ジエチルアミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル) - 3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-アセトキシエチル) - 3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル) - 3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-メトキシエチル) - 3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル] - 3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、1-ピロリジンプロピオン酸シアノメチル、1-ピベリジンプロピオン酸シアノメチル、4-モルホリンプロピオン酸(2-シアノエチル)、1-ピベリジンプロピオン酸(2-シアノエチル)、4-モルホリンプロピオン酸(2-シアノエチル) が例示される。

【0101】なお、本発明塩基性化合物の配合量は全ベース樹脂100部に対して0.001~2部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.001部より少ないと配合効果がなく、2部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0102】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0103】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」(いずれも住友スリーエム(株)製)、サーフロン「S-141」、「S-145」、「S-381」、「S-383」(いずれも旭硝子(株)製)、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業(株)製)、メガファック「F-8151」、「F-171」、「F-172」、「F-173」、「F-177」(いずれも大日本インキ工業(株)製)、「X-70-092」、「X-70-093」(いずれも信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」(住友スリーエム(株)製)、「X-70-093」(信越化学工業(株)製)が挙げられる。

【0104】本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウエハー等の基板上にスピニング等の手法で膜厚が0.1~1.0μmとなるように塗布し、これをホットプレート上で60~200℃、10秒~10分間、好ましくは80~150℃、30秒~5分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜にかざし、波長300nm以下の遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1~200mJ/cm²程度、好ましくは10~100mJ/cm²程度となるように照射した後、ホットプレート上で60~150℃、10秒~5分間、好ましくは80~130℃、30秒~3分間ポストエクスポージャ

(24) 102-268226 (P2002-268226A)

ベーク (PEB) する。更に、0.1~5%、好ましくは2~3%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) 等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒~3分間、好ましくは30秒~2分間、浸漬 (dip) 法、バドル (puddle) 法、スプレー (spray) 法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254~120nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、特に193nmのArF、157nmのF₂、146nmのKr₂、134nmのKrAr、126nmのAr₂などのエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0105】図1は、露光、PEB、現像によって珪素含有レジストパターンを形成し、酸素ガスエッチングによって下地の有機膜パターンを形成し、ドライエッチングによって被加工膜の加工を行う方法を示す。ここで、図1(A)において、1は下地基板、2は被加工基板 (SiO₂、SiN等)、3は有機膜 (ノボラック、ポリヒドロキシシチレン等)、4は本発明に係る珪素含有高分子化合物を含むレジスト材料によるレジスト層であり、図1(B)に示したように、このレジスト層の所用部分を露光し、更に図1(C)に示したようにPEB、現像を行って露光領域を除去し、更に図1(D)に示したように酸素プラズマエッチング、図1(E)に示したように被加工基板エッチング (CF系ガス) を行って、パターン形成することができる。

【0106】ここで、酸素ガスエッチングは酸素ガスを主成分とした反応性プラズマエッチングであり、高いアスペクト比で下地の有機膜を加工することができる。酸素ガスの他にオーバーエッチングによるT-トップ形状を防止するために、側壁保護を目的とするSO₂やN₂、CO₂、COガスを添加してもよい。また、現像後のレジストのスカムを除去し、ラインエッジを滑らかにしてラフネスを防止するために、酸素ガスエッチングを行う前に、短時間のフロン系ガスでエッチングすることも可能である。次に、被加工膜のドライエッチング加工は、被加工膜がSiO₂やSi₃N₄であれば、フロン系のガスを主成分としたエッチングを行う。フロン系ガスはCF₄、CHF₃、CF₂F₂、C₂F₆、C₃F₈、C₄F₁₀、C₅F₁₂などが挙げられる。この時は被加工膜のドライエッチングと同時に、珪素含有レジスト膜を剥離することが可能である。被加工膜がポリシリコン、タングステンシリサイド、TiN/Alなどの場合は、塩素、臭素ガスを主成分としたエッチングを行う。

【0107】本発明の珪素含有レジストは、塩素、臭素ガスを主成分としたエッチングに対して優れた耐性を示し、単層レジストと同じ加工方法を用いることもでき

る。

【0108】図2は、これを示すもので、図2(A)において、1は下地基板、6は被加工基板、4は上記したレジスト層であり、図2(B)、(C)に示したように、露光及びPEB、現像を行った後、図2(D)に示したように被加工基板エッチング (Cl系ガス) を行うことができるもので、このように被加工膜直上に本発明の珪素含有レジスト膜をパターン形成し、塩素、臭素ガスを主成分としたエッチングで被加工膜の加工を行うことができる。

【0109】

【発明の効果】本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200nm以下、特に170nm以下の波長における感度、解像性、及びプラズマエッチング耐性に優れている。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性より、特にF₂エキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【0110】

【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。

【0111】[合成例1] 2-アセトキシ-2-トリフルオロメチル-5-(6)-トリクロロシリルノルボルナン

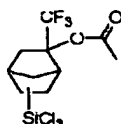
チラー式還流冷却器、コールドジャケット付き滴下漏斗及び温度計を備えた2,000mlのフラスコに、トリエチルアミン (161.9g)、塩化アセチル (113.0g)、1,2-ジクロロベンゼン (500ml) を仕込み、80℃で1,1,1-トリフルオロアセトン (89.6g) を4時間かけて滴下し、更に2時間加熱熟成した。放冷後、氷水 (1,000g) に注ぎ、有機層を水 (200ml×2) で洗浄、硫酸ナトリウム上で乾燥、ろ過、蒸留して酢酸1,1,1-トリフルオロメチル-2-プロペニルを得た (沸点75~77℃、96.2g)。1,000mlのオートクレーブに上記の酢酸1,1,1-トリフルオロメチル-2-プロペニル (95.0g) とジシクロペンタジエン (48.9g) を仕込み、180℃で15時間攪拌した。反応混合物を減圧蒸留し、5-アセトキシ-5-トリフルオロメチル-2-ノルボルネンを得た (沸点90~94℃/30mmHg、47.5g)。攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を備えた1,000mlのフラスコに、上記のノルボルネン誘導体 (47.0g)、20重量%塩化白金酸-イソプロパノール溶液 (0.2g)、イソオクタン (250ml) を仕込み、80℃に加熱した。内温が安定した後、トリクロロシラン (31.8g) を1時間かけて滴下した。滴下終了後、反応液を80℃で5時

(25) 102-268226 (P2002-268226A)

間攪拌した。反応液を減圧蒸留し、下記式で示される2-アセトキシ-2-トリフルオロメチル-5(6)-トリクロロシリルノルボルナン(沸点76~80℃/0.1mmHg、63.8g)を得た。

【0112】

【化32】

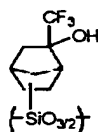


【0113】[合成例2] 2-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチル-5(6)-ノルボルニルシルセスキオキサン

滴下漏斗及び温度計を備えた500mlフラスコに、トリエチルアミン(60.7g)、トルエン(40ml)、メチルイソブチルケトン(40ml)、水(80ml)を仕込み、氷冷下に合成例1で得た2-アセトキシ-2-トリフルオロメチル-5(6)-トリクロロシリルノルボルナン(35.56g)を滴下し、室温で1時間攪拌した。この反応混合物をメチルイソブチルケトンで希釈し、pHが8以下となるまで食塩と塩化アンモニウムの混合水溶液で繰り返し洗浄し、濃縮後トルエン(150ml)に溶解して1,000mlのフラスコ中にろ過した。加熱浴上で徐々に昇温してトルエンを留去し、200℃で12時間攪拌し、重量平均分子量4,200のポリマー(26.78g)を得た。放冷後、炭酸カリウム(54.2g)、メタノール(270ml)、テトラヒドロフラン(270ml)、水(107ml)を加え、室温で12時間攪拌した。有機溶媒を留去し、酢酸エチル(500ml)、飽和塩化アンモニウム水溶液(100ml)、水(100ml)を加えて振とうし、有機層を水(50ml×5)で洗浄した。溶媒を留去し、40℃で15時間真空乾燥し、22.20gの固形物を得た。GPC、NMR、IR分析の結果、この生成物は重量平均分子量4,100、分子量分散度1.10の高分子化合物であり、下記式で示される2-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチル-5(6)-ノルボルニルシルセスキオキサンであることが確認された。

【0114】

【化33】



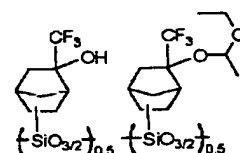
【0115】[合成例3] ポリマー(I)

合成例2で得た2-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチル-5(6)-ノルボルニルシルセスキオキサン(5.00g)を、テトラヒドロフラン(50ml)に溶解し、トリエチルアミン(3.30g)を加え、氷冷下に攪拌しつつ1-クロロエチルエチルエーテル(1.87

g)を滴下した。室温で3時間攪拌した後、水(10ml)を加えて15分攪拌し、有機溶媒を留去した。酢酸エチル(100ml)を加え、水(20ml×5)で洗浄した後、溶媒を留去し、真空下40℃で15時間乾燥し、淡黄色透明の固形物(5.25g)を得た。NMRとGPC分析の結果、この生成物は下記式で示される重量平均分子量4,300、分子量分散度1.11のポリマー(I)であることが確認された。

【0116】

【化34】



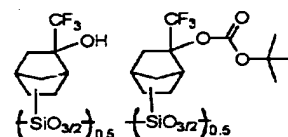
ポリマー(I)

【0117】[合成例4] ポリマー(II)

合成例2で得た2-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチル-5(6)-ノルボルニルシルセスキオキサン(5.00g)を、テトラヒドロフラン(50ml)に溶解し、トリエチルアミン(4.38g)を加えた後、40℃で二炭酸ジ-tert-ブチル(2.95g)を加えて1時間攪拌し、水(10ml)を加えて室温で1時間攪拌した。有機溶媒を留去し、酢酸エチル(100ml)に溶解して水(20ml×5)で洗浄し、溶媒を留去し、真空下30℃で15時間乾燥し、淡黄色透明の固形物(5.80g)を得た。NMRとGPC分析の結果、この生成物は下記式で示される重量平均分子量4,500、分子量分散度1.11のポリマー(II)であることが確認された。

【0118】

【化35】



ポリマー(II)

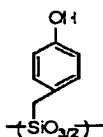
【0119】[比較合成例1] ポリマー(III)

下記式で示される4-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサンを用い、合成例3と同様の操作により、下記式で示されるポリマー(III)の合成を行った。GPC分析の結果、重量平均分子量は4,600、分子量分散度は1.08であった。

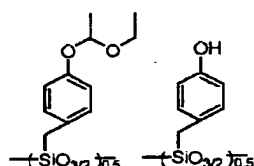
【0120】

【化36】

(26) 102-268226 (P2002-268226A)



4-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン



ポリマー (III)

ポリマー	透過率248nm (%)	透過率193nm (%)	透過率157nm (%)
ポリマー (I)	93	85	78
ポリマー (II)	95	87	72
ポリマー (III)	85	7	25

【0123】〔耐ドライエッチング性試験〕上で得られたポリマー2gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート10gに十分に溶解させ、0.2μmのフィルターで濾過して、ポリマー溶液を調製した。ポリマー溶液をスピンコーティングでシリコンウエハーに塗布して、100℃で90秒間ベークして300nm厚みのポリマー膜を作成した。次にポリマー膜を作成したウエハーを下記2つの条件でドライエッチングを行い、エッチング前後のポリマー膜の膜厚差を求めた。

【0124】(1) O₂ ガスでのエッチング試験
東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置TE-8500Pを用い、エッチング前後のレジストの膜厚差を求めた。エッチング条件は下記に示す通りである。

【0125】

【表2】

チャンバー圧力	60Pa
RFパワー	600W
Arガス流量	40ml/min
O ₂ ガス流量	60ml/min
ギャップ	9mm
時間	60sec

ポリマー	O ₂ 系ガス エッチング速度 (nm/min)	Cl系ガス エッチング速度 (nm/min)
ポリマー (I)	108	128
ポリマー (II)	102	132
ポリマー (III)	110	125

【0129】〔レジスト調製例〕合成例で得られたポリマー、PAG1、2で示される酸発生剤、表5に示す塩基、DRIで示される溶解阻止剤をFC-430（住友スリーエム（株）製）0.01重量%を含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）溶媒1,000重量部に表5に示す組成で十分に溶解させ、0.1μmのテフロン（登録商標）製のフィルターを濾過することによってレジスト液をそれぞれ調製した。次に、得られたレジスト液を、シリコンウエハー

【0121】評価例

〔ポリマー透過率測定〕得られたポリマー1gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート10gに十分に溶解させ、0.2μmのフィルターで濾過して、ポリマー溶液を調製した。ポリマー溶液をMgF₂基板にスピンコーティングし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、厚さ100nmのポリマー層をMgF₂基板上に作成した。真空紫外光度計（日本分光製、VUV200S）を用いて248nm、193nm、157nmにおける透過率を測定した。結果を表1に示す。

【0122】

【表1】

【0126】(2) Cl₂/BCl₃系ガスでのエッチング試験

日電アネルバ株式会社製ドライエッチング装置LE-507D-Lを用い、エッチング前後のポリマーの膜厚差を求めた。エッチング条件は下記に示す通りである。

【0127】

【表3】

チャンバー圧力	40Pa
RFパワー	300W
ギャップ	9mm
Cl ₂ ガス流量	30ml/min
BCl ₃ ガス流量	30ml/min
O ₂ ガス流量	2ml/min
時間	60sec

【0128】エッチング試験結果を表4に示す。

【表4】

にDUV-30（日産化学製）を55nmの膜厚で成膜して、KrF光（248nm）で反射率を1%以下に抑えた基板上にスピンコーティングし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、レジストの厚みを100nmの厚さにした。これをKrFエキシマレーザーステッパー（ニコン社、NSR-S202A、NA-0.6、σ0.75、2/3輪帯照明）を用いて露光し、露光後直ちに110℃で90秒間ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液

(27) 102-268226 (P2002-268226A)

で30秒間現像を行って、ポジ型のパターンを得た。

【0130】得られたレジストパターンを次のように評価した。結果を表5に示す。

評価方法：0.25 μ mのラインアンドスペースを1：

1で解像する露光量を最適露光量（E_{op}）として、こ

の露光量において分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。

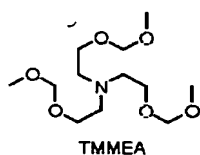
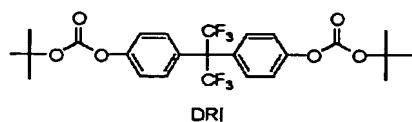
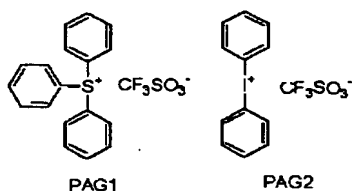
【0131】

【表5】

ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基 (重量部)	溶解阻止剤 (重量部)	溶剤 (重量部)	最適 露光量 (mJ/cm ²)	解像度 (μ m)
ポリマ (I) (100)	PAG1 (2)	トリブチルホス (0.1)	—	PGMEA (1,000)	31	0.17
ポリマ (II) (100)	PAG1 (2)	トリブチルホス (0.1)	—	PGMEA (1,000)	33	0.17
ポリマ (I) (100)	PAG1 (2)	トリタールホス (0.1)	—	PGMEA (1,000)	35	0.17
ポリマ (I) (100)	PAG1 (2)	TMMEA (0.1)	—	PGMEA (1,000)	28	0.18
ポリマ (I) (100)	PAG2 (2)	トリブチルホス (0.1)	—	PGMEA (1,000)	21	0.17
ポリマ (I) (100)	PAG1 (2)	トリブチルホス (0.1)	DRI	PGMEA (1,000)	25	0.18
ポリマ (III) (100)	PAG1 (2)	トリブチルホス (0.1)	—	PGMEA (1,000)	28	0.18

【0132】

【化37】



【0133】上記の結果より、本発明の高分子化合物を

用いたレジスト材料は、従来提案されているベンジルシルセスキオキサタイプと同程度の解像力と感度を満たし、エッチング後の膜厚差が小さいことより、優れた耐ドライエッチング性を有していることがわかった。更にVUV領域での透過率が非常に高く、F₂リソグラフィ、あるいはArFリソグラフィにおいても有望な材料であることがわかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】酸素エッチングを用いた加工プロセスの説明図である。

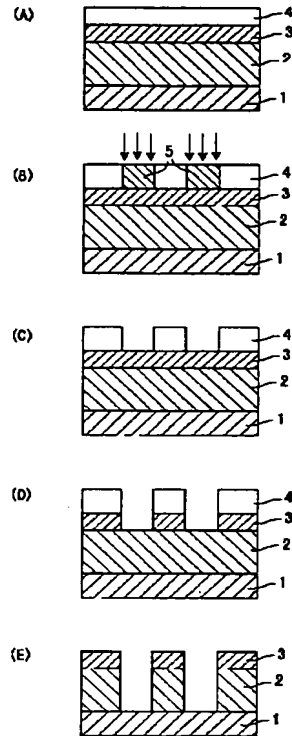
【図2】塩素系エッチングを用いた加工プロセスの説明図である。

【符号の説明】

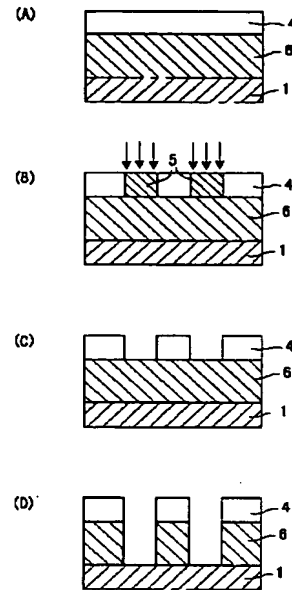
- 1 下地基板
- 2 被加工基板
- 3 有機膜
- 4 レジスト層
- 5 露光
- 6 被加工基板

(28) 102-268226 (P2002-268226A)

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
H01L 21/027

識別記号

FI
H01L 21/30

502R

(参考)

(72)発明者 畠山 潤
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 高橋 俊明
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 渡辺 淳
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 石原 俊信
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 笹子 勝
大阪府高槻市幸町1番1号

(72)発明者 遠藤 政孝
大阪府高槻市幸町1番1号

(72)発明者 岸村 眞治
大阪府高槻市幸町1番1号

(72)発明者 大谷 充孝
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
ル硝子株式会社化学研究所内

(72)発明者 宮澤 寛
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
ル硝子株式会社化学研究所内

(72)発明者 堤 憲太郎
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
ル硝子株式会社化学研究所内

(72)発明者 前田 一彦
東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
セントラル硝子株式会社内

(29) 102-268226 (P2002-268226A)

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA09 AB16 AC04 AC06
AC08 AD03 BE00 BE10 BG00
CB33 CB41 CC20 FA17 FA41
2H096 AA25 BA11 EA04 EA06 FA01
GA08 HA24
4J002 CP051 CP081 DF008 EB017
EB117 EC036 ED026 EE036
EH036 EH156 EJ029 EJ039
EJ049 EJ069 EN028 EN038
EN048 EN068 EN078 EU028
EU048 EU078 EU118 EU128
EU138 EU148 EU228 EV247
EV297 EV328 FD207 GP03
4J035 BA12 CA071 CA16N CA162
EA01 LA03 LB16